

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-087214

(43)Date of publication of application : 28.03.2000

(51)Int.Cl.

C23C 8/26  
C23C 8/02  
C23C 8/08  
F16G 5/16

(21)Application number : 10-256477

(71)Applicant : DAIDO HOXAN INC

(22)Date of filing : 10.09.1998

(72)Inventor : KITANO KENZO  
SAEKI TOMOHIKO  
WATANABE TAKANORI

## (54) NITRIDING METHOD FOR MARAGING STEEL AND MARAGING STEEL PRODUCT OBTAINED THEREBY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain steel having high fatigue strength and wear resistance by previously forming a fluoride film by reaction gas contg. fluorine on the surface of steel and thereafter forming a nitrided hardened layer in a nitriding atmosphere in which the concn. of NH<sub>3</sub> and temp. are specified.

SOLUTION: At the time of forming a hard nitrided hardened layer on the surface of maraging steel, maraging steel is previously heated and held at about 300 to 400° C for about 5 to 30 min in an atmosphere of reaction gas contg. fluorine, e.g. a fluorine compd. such as NF<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, HE, F<sub>2</sub>, or the like to form a fluoride film on the surface. Next, this maraging steel is treated at 400 to 500° C for about 15 min to 5 hr, preferably, in a nitriding atmosphere in which the concn. of NH<sub>3</sub> lies in the range of 5 to 30 vol.% to the whole, on the surface, a nitride layer composed of nitride only is uniformly formed at a thickness of  $\leq 1 \mu\text{m}$ , and, on the lower layer thereof, a diffused layer is formed.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3439132

[Date of registration] 13.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-87214  
(P2000-87214A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 2 3 C	8/26	C 2 3 C	8/26
	8/02		8/02
	8/08		8/08
F 1 6 G	5/16	F 1 6 G	5/16
			B

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-256477  
(22) 出願日 平成10年9月10日 (1998.9.10)

(71) 出願人 000126115  
大同ほくさん株式会社  
北海道札幌市中央区北3条西1丁目2番地  
(72) 発明者 北野 憲三  
兵庫県尼崎市中浜町1番8号 大同ほくさん株式会社尼崎工場内  
(72) 発明者 佐伯 智彦  
兵庫県尼崎市中浜町1番8号 大同ほくさん株式会社尼崎工場内  
(74) 代理人 100079382  
弁理士 西藤 征彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マルエージング鋼の窒化方法およびそれによって得られたマルエージング鋼製品

(57) 【要約】

【課題】 高い疲労強度と耐摩耗性とを有するようになるマルエージング鋼の窒化方法およびそれによって得られたマルエージング鋼製品を提供する。

【解決手段】 マルエージング鋼を予めフッ素を含む反応ガス雰囲気中に加熱保持して表面にフッ化物膜を生成したのち、NH<sub>3</sub> 濃度が全体の5容量%以上30容量%以下の範囲の窒化雰囲気中で400℃以上500℃以下の温度で処理して窒化硬化層を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 マルエージング鋼の表面に窒素を反応させて窒化物層と拡散層とで構成されている硬質の窒化硬化層を形成するマルエージング鋼の窒化方法であって、マルエージング鋼を予めフッ素を含む反応ガス雰囲気中に加熱保持して表面にフッ化物膜を生成したのち、 $\text{NH}_3$ 濃度が全体の5容量%以上30容量%以下の範囲の窒化雰囲気中で400℃以上500℃以下の温度で処理して窒化硬化層を形成することを特徴とするマルエージング鋼の窒化方法。

【請求項2】 窒化硬化層を形成する時間が15分以上5時間以下の範囲である請求項1記載のマルエージング鋼の窒化方法。

【請求項3】 厚みが1μm以下の均一な窒化物層が形成されていることを特徴とするマルエージング鋼製品。

【請求項4】 マルエージング鋼製品が自動車等の無段変速機構に用いられ動力を伝達するリング状のベルトである請求項3記載のマルエージング鋼製品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、疲労強度等を向上させるマルエージング鋼の窒化方法およびそれによって得られたマルエージング鋼製品に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、自動車等の変速機構には、歯車が用いられている。この変速機構は、有段変速であり、例えば5段変速等がある。しかしながら、最近、スチールベルトを用いて動力を伝達する無段変速の変速機構が採用されるようになってきている。このスチールベルトの原材料としては、マルエージング鋼が用いられている。このマルエージング鋼とは、Cを殆ど含まず、多量のNiを合金した鋼にCo、Mo、Ti、Al等を加えた鋼を熱処理によりマルテンサイト組織にして、時効処理したものである。

【0003】また、上記スチールベルトには、その用途から、高い疲労強度と耐摩耗性とが要求される。ところが、マルエージング鋼は、引っ張り強度は大きい、その割には疲労強度が小さい材料である。そこで、上記高い疲労強度と耐摩耗性とをスチールベルトに付与する方法として、スチールベルト製造の最終工程で、スチールベルトの表面を窒化処理する方法が採用されている。

【0004】スチールベルトの表面を窒化処理すると、その表面に窒化硬化層が形成される。この窒化硬化層は、窒化物層とその下層の拡散層とで構成されている。窒化物層は、 $\text{Fe}_3\text{N}$ 、 $\text{Fe}_2\text{N}$ 、 $\text{TiN}$ 等の窒化物のみからなる層であり、拡散層は、主マトリクス中に微細な上記窒化物が析出して拡散した層である。

【0005】そして、上記スチールベルト製造には、薄肉圧延、溶体化処理、塑性加工変形、時効硬化等の工程が必要である。また、上記スチールベルトの表面を窒化

処理する方法には、液体窒化法である塩浴窒化方法や $\text{NH}_3$ ガスを窒化源とするガス窒化方法等がある。さらに、スチールベルトが動力を伝達するベルトとして十分に満足できる水準の疲労強度を得るためには、スチールベルトの表面に大きな圧縮残留応力を発生させる必要がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記いずれの窒化方法によりそれぞれの条件下でマルエージング鋼製のスチールベルトの表面を窒化処理しても、十分に満足できる水準の疲労強度が得られていないのが実状である。

【0007】この理由は、上記スチールベルトの製造工程とスチールベルト表面の窒化処理とが圧縮残留応力の発生機構に複雑に絡み合っているためであると考えられる。すなわち、上記塩浴窒化方法では、溶液の制御上、処理温度を550℃以上にするため、しばしば過時効となり表面硬度を下げ圧縮残留応力を低下させる。一方、上記ガス窒化方法では、処理温度を時効に適切な500℃以下に下げることができるが、低温でスチールベルト表面の活性度が下がるため、窒化物層の形成がしばしば不均一、不充分となる。これらの不具合は、窒化処理する前の製造工程におけるスチールベルトの表面性状の不均一により拡大される性質がある。これらのことから、マルエージング鋼製のスチールベルトの表面を上記従来の窒化方法の条件下で十分に満足できる水準の疲労強度が得られるように窒化処理することは、困難とされる。

【0008】また、上記窒化物層は、脆く、疲労破壊試験において、高応力低サイクル側での破壊を起こし易い。このような特性は、高い疲労強度と耐摩耗性とが要求される上記スチールベルトにとって問題である。

【0009】さらに、マルエージング鋼は、Fe、Ni、Co、Mo等の主要金属元素にOとの親和力が大きいTi、Al等の成分を含有する時効硬化型材料であるため、表面に酸化物を形成し易い。そして、この酸化物は、Nがマルエージング鋼内に侵入、拡散してゆくことを阻害する。

【0010】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、高い疲労強度と耐摩耗性とを有するようになるマルエージング鋼の窒化方法およびそれによって得られたマルエージング鋼製品の提供をその目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明は、マルエージング鋼の表面に窒素を反応させて窒化物層と拡散層とで構成されている硬質の窒化硬化層を形成するマルエージング鋼の窒化方法であって、マルエージング鋼を予めフッ素を含む反応ガス雰囲気中に加熱保持して表面にフッ化物膜を生成したのち、 $\text{NH}_3$ 濃度が全体の5容量%以上30容量%以下の範囲の窒化雰囲気中で400℃以上500℃以下の温度で処理し

て窒硬化層を形成するマルエージング鋼の窒化方法を第1の要旨とし、厚みが1 μm以下の均一な窒化物層が形成されているマルエージング鋼製品を第2の要旨とする。

【0012】すなわち、本発明者らは、高い疲労強度と耐摩耗性とを有するようになるマルエージング鋼の窒化方法について、一連の研究を重ねた。マルエージング鋼が高い疲労強度と耐摩耗性とを有するためには、脆い窒化物層の厚みをできるだけ小さくするとともに、表面硬度と窒硬化層の深みとをできるだけ大きくする必要がある。このために、上記研究の過程で、窒化雰囲気中の温度やNH<sub>3</sub>濃度等の窒化条件の検討が行われた。その結果、マルエージング鋼を予めフッ素を含む反応ガス雰囲気中に加熱保持して表面にフッ化物膜を生成したのち、NH<sub>3</sub>濃度が5容量%以上30容量%以下の範囲の窒化雰囲気中で400℃以上500℃以下の温度で処理することにより、厚みが1 μm以下の均一な窒化物層を形成すれば、所期の目的を達成できることを見だし、本発明に到達した。

【0013】

【発明の実施の形態】つきに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【0014】この実施の形態では、マルエージング鋼製のスチールベルトの表面を窒化処理する。このスチールベルトは、自動車等の無段変速の変速機構において動力を伝達するもので、厚みが薄く、リング状をしている。

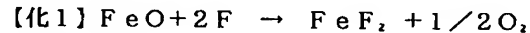
【0015】上記スチールベルト製造は、まず、薄肉円筒部材をリング状に圧延し、そののち、溶体化処理、塑性加工変形、時効硬化等を経て、最終工程で、窒化処理する。この実施の形態では、窒化処理に先立ち、上記スチールベルトを予めフッ素を含む反応ガス雰囲気中で200～500℃の温度に加熱保持して表面にフッ化物膜を生成しておく。

【0016】本発明で使用するフッ素を含む反応ガスとしては、例えばNF<sub>3</sub>、BF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>、HF、F<sub>2</sub>等のフッ素化合物もしくはフッ素を含むハロゲンガスがある。これらフッ素化合物のうち、反応性、取扱性等の面でNF<sub>3</sub>が最も優れており、実用的である。このNF<sub>3</sub>を用いる場合は、NF<sub>3</sub>を1～10容量%含む反応ガス雰囲気下で上記スチールベルトを300～400℃の温度に5～30分間加熱保持すると、上記スチールベルトの表面にフッ化物膜を生成することができる。このようなフッ化物膜を生成するための上記温度や加熱時間等の条件は、反応ガスの種類、その濃度、スチールベルトの形状寸法等により適宜設定される。

【0017】上記フッ化物膜を生成する方法をより具体的に説明すると、マルエージング鋼製のスチールベルトを例えば脱脂洗浄し、図1に示すような熱処理炉1に挿入する。この熱処理炉1は外殻2内に設けたヒータ3の内側にステンレス製内容器4を入れたビット炉で、ガス

導入管5と排気管6が挿入されている。ガス導入管5にはポンプから流量計17、バルブ18等を経由してガスが供給される。内部の雰囲気はモータ7で回転するファン8によって攪拌される。スチールベルト10は金鋼製のコンテナ11に入れて炉内に挿入される。図中、13は真空ポンプ、14は除害装置である。この炉中にフッ素を含む反応ガス、例えばNF<sub>3</sub>とN<sub>2</sub>の混合ガスを導入し、所定の反応温度に加熱する。NF<sub>3</sub>は250～400℃の温度で活性基のF分を発生するため、上記温度範囲300～400℃でも活性基のF分を発生し、このFが表面に残存している有機無機の異物を除去すると共に、鋼表面のFe、Cr素地あるいはFeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物と迅速に反応して、例えば下記の式に示すごとく、表面にFeF<sub>2</sub>、FeF<sub>3</sub>、CrF<sub>2</sub>、CrF<sub>3</sub>等の化合物を金属組織中に含有するごとく薄いフッ化物膜が形成される。

【0018】



【0019】

20 【化2】



【0020】この反応により、スチールベルト表面の酸化皮膜はフッ化物膜に変換され、表面に吸着されついたO<sub>2</sub>も除去される。そして、このようなフッ化物膜は、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oが存在しない場合600℃以下の温度で安定であるため、上記温度範囲300～400℃でも安定であり、後続の窒化処理温度までの間における金属素地への酸化皮膜の形成やO<sub>2</sub>の吸着を防止すると考えられる。

30 【0021】また、スチールベルト最表面のマトリクスは、Fと結合しているため、Oや油脂類等と結合している場合よりも表面の活性度が大きく、Nの吸着、侵入、拡散等に好都合な状態となっている。

【0022】そして、このような状態のスチールベルトは、NH<sub>3</sub>濃度が5～30容量%の窒化雰囲気中で400～500℃で、より好ましくは450～480℃で、15分～5時間処理される。このとき、NH<sub>3</sub>は、下記の式のように反応が進行し、活性基のNを発生する。

【0023】



【0024】上記処理が行われると、活性なスチールベルト最表面に活性基のNが吸着されてマルエージング鋼内に侵入、拡散してゆき、窒硬化層が形成される。その結果、表面にFe、N、Fe<sub>2</sub>N、TiN等の窒化物のみからなる窒化物層が均一に1 μm以下の厚みで形成され、その下層に拡散層が形成される。このとき、フッ化物膜中のF分は、H<sub>2</sub>と反応してHFとなり、廃ガスとして運ばれる。このHFは微量で、除害装置14に集められ、最終的に無害化される。

50 【0025】このようにして表面上に窒化物層が形成

されたマルエージング鋼製のスチールベルトは、自動車等の無段変速の変速機構において動力を伝達するものとして、十分に満足できる高い疲労強度と耐摩耗性とを有している。

【0026】

【実施例1】マルエージング鋼製のスチールベルトをフロソ洗浄したのち、図1に示すような熱処理炉1に入れ、NF<sub>3</sub>、濃度が5容量%であるN<sub>2</sub>、ガス雰囲気中に350℃で保持して表面にフッ化物膜を生成した。その後480℃に加熱し、NH<sub>3</sub>、濃度が20容量%である窒化ガス10を熱処理炉1内に導入して20分間、35分間、70分間それぞれ窒化処理を行い、しかるのち空冷して取り出した。

【0027】

【比較例1】マルエージング鋼製のスチールベルトをフロソ洗浄したのち、図1に示すような熱処理炉1に入れ、表面にフッ化物膜を生成させることなく、480℃に加熱し、NH<sub>3</sub>、濃度が20容量%である窒化ガスを熱処理炉1内に導入して70分間窒化処理を行い、しかるのち空冷して取り出した。この比較例1の場合、表面にフッ化物膜を生成させていないため、窒化処理時間が20分間および35分間では、窒化硬化層の深みが規定の大きさに達しないため、窒化処理時間を70分間とした。

【0028】上記実施例1と比較例1について、窒化処理時間による圧縮残留応力の変化および表面硬度を測定し、その結果を図2に示す。なお、この測定は、X線応力並傾法によるものである。また、上記実施例1について、窒化処理する前の時効時間による硬度の変化を測定し、その結果を図3に示す。

【0029】上記図2の結果から、窒化処理する前に、表面にフッ化物膜を生成させた方が圧縮残留応力が大きく表面硬度も大きいことがわかる。また、比較例1品の圧縮残留応力は、実施例1品の35分間窒化処理したものおよび70分間窒化処理したものよりも著しく小さいことがわかる。これは、表面硬度の大きさを反映したものである。

【0030】さらに、上記図2の結果からは、窒化処理時間を長くすることが必ずしも圧縮残留応力を増加することにならないこともわかる。これは、図3の結果からわかるように、窒化とともに時効が進行し、表面硬度および表面と芯部界面との硬度差が減少してゆくことに関係している。

【0031】なお、従来の窒化方法では、常温より窒化温度まで昇温する間に形成される酸化皮膜や、このとき吸着されるO<sub>2</sub>、分によって表面の活性度が低下しているため、Nの表面吸着の度合いが低く、不均一である。また、このような不均一性は、NH<sub>3</sub>の分解の度合いを炉内で均一に保つことが実際上困難であることによっても拡大されるのである。しかしながら、この実施の形態で

は、スチールベルト表面におけるNの吸着が均一かつ迅速に行われるため、上記のような問題は生じない。また、フッ化物膜は、600℃以下で安定な不動態膜であるため、金属製の炉材の損傷はきわめて少ない。

【0032】また、上記窒化処理温度(400~500℃)に、より好ましくは450~480℃)は、時効温度と同一もしくは近接させることができるため、時効の最終工程と窒化処理とが重なることが自然であるが、別の工程とすることもできる。

【0033】また、上記実施の形態では、窒化雰囲気中のNH<sub>3</sub>、濃度を5~30容量%の範囲としたが、これは、窒化ポテンシャルを低くするためで、この窒化ポテンシャルP<sub>N</sub>は、下記の式のパラメーターで示される。

【0034】

【数1】

$$P_N = \frac{NH_3 \text{ 分圧}}{(H_2 \text{ 分圧})^{3/2}}$$

【0035】上記窒化ポテンシャルは、NH<sub>3</sub>、濃度とH<sub>2</sub>、濃度とにより決まる。NH<sub>3</sub>、濃度が5容量%未満であると、窒化硬化層の深みおよび表面硬度の著しい減少を招き、満足すべき硬化特性に至らない。一方、NH<sub>3</sub>、濃度が30容量%を超えると、窒化処理温度の高い範囲(略450~500℃)では、窒化物層の厚みを1μm以下に抑えることが不可能となり、窒化処理温度の低い範囲(略400~450℃)でも、窒化硬化層の深みおよび窒化物層の厚みの双方を満足することが困難となるとともに、処理時間が長くなり不経済となる。

【0036】また、上記実施の形態では、窒化処理温度を400~500℃の範囲としたが、窒化処理温度が400℃未満であると、窒化硬化層の形成速度が極端に遅くなり、工業的に無意味となる。一方、窒化処理温度が500℃を超えると、窒化物層の厚みを1μm以下に抑えることが困難となり、さらに、過時効気味となり表面硬度を下げる。

【0037】また、上記実施の形態では、窒化処理する時間を15分~5時間の範囲としたが、窒化処理する時間が15分未満であると、処理時間が短過ぎて窒化硬化層の深みが不均一となり易く、適切ではない。窒化処理する時間が5時間を超えると、過時効となり圧縮残留応力を低下させる。

【0038】また、上記実施の形態では、窒化物層の厚みを1μm以下としたが、窒化物層の厚みが1μmを超えると、高応力低サイクル側での破壊を起こし易く、安定した疲労強度が得られない。

【0039】

【発明の効果】以上のように、本発明のマルエージング鋼の窒化方法は、マルエージング鋼を予めフッ素を含む反応ガス雰囲気中に加熱保持して表面にフッ化物膜を生成したのち、NH<sub>3</sub>、濃度が5容量%以上30容量%以下

の範囲の窒化雰囲気中で400℃以上500℃以下の温度で処理する。この処理により、深みが均一な窒化硬化層が形成され、この窒化硬化層中の窒化物層の厚みも1μm以下の均一な層となる。このため、マルエージング鋼は、高い疲労強度と耐摩耗性とを有するようになる。

【0040】また、マルエージング鋼製品が自動車等の無段変速機構に用いられ動力を伝達するリング状のベルトである場合は、このベルトは、動力を伝達するものとして、十分に満足できる高い疲労強度と耐摩耗性とを有\*

\*している。

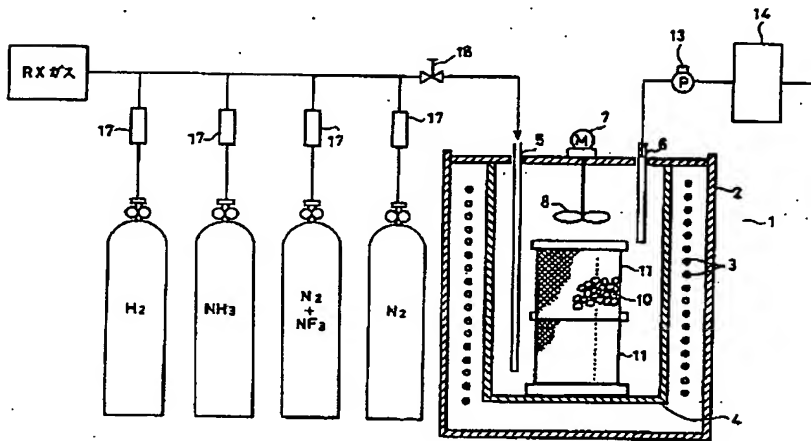
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に用いる処理炉を示す説明図である。

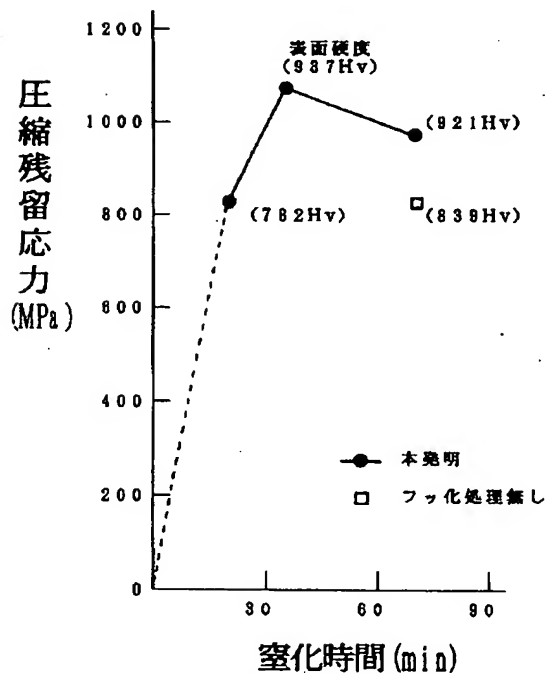
【図2】窒化時間による圧縮残留応力の変化および表面硬度を示すグラフ図である。

【図3】窒化処理する前の時効時間による表面硬度の変化を示すグラフ図である。

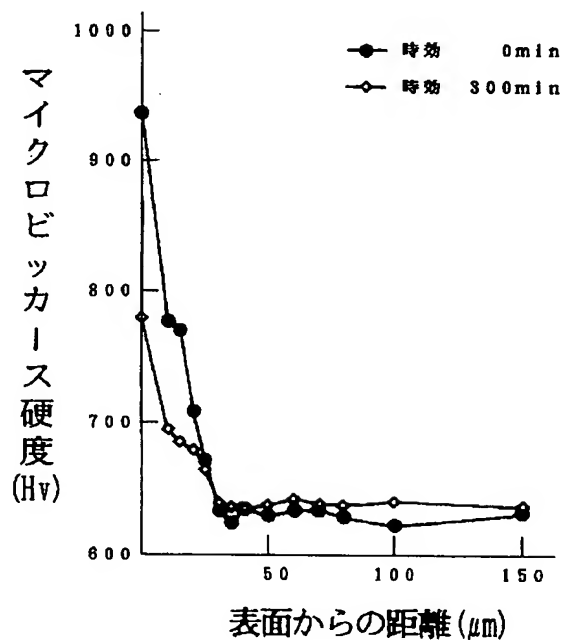
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 崇則

兵庫県尼崎市中浜町 1 番 8 号 大同ほくさ  
ん株式会社尼崎工場内

F ターム(参考) 4K028 AA02 AB01 AB06 AC08